

JP04/11854

PCT/JP 2004/011854

12. 8. 2004

PA 1194370

REC'D 02 SEP 2004

WIPO PCT

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME;

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

July 14, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/496,666

FILING DATE: August 21, 2003

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



H. L. Jackson
H. L. JACKSON
Certifying Officer

1603 U.S. PTO
60 496666**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)			
Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Takanori AOKI		Kawasaki	JAPAN
Toshitaka HIRO		Kawasaki	JAPAN
<input type="checkbox"/> Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto			
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max) PROCESS FOR PRODUCING HYDROXYLAMINE			
CORRESPONDENCE ADDRESS Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below: WASHINGTON OFFICE 23373 CUSTOMER NUMBER			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
<input checked="" type="checkbox"/> Specification (Japanese Lang)	Number of Pages <u>23</u>	<input type="checkbox"/> CD(s), Number _____	
<input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets _____	<input type="checkbox"/> Other (specify) _____	
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT			
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> FILING FEE AMOUNT (\$) \$160.00 </div>
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
<input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.			
<input checked="" type="checkbox"/> No.			
<input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____			

Respectfully submitted,

SIGNATURE Bruce E. KramerDATE August 21, 2003TYPED or PRINTED NAME Bruce E. KramerREGISTRATION NO. 33,725TELEPHONE NO. (202) 293-7060DOCKET NO. P77051**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

PATENT APPLICATION SERIAL NO. _____

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
PATENT AND TRADEMARK OFFICE
FEE RECORD SHEET

08/22/2003 EAREGAY1 00000091 60496665

01 FC:1005

160.00 03

PTO-1556
(5/87)

*U.S. Government Printing Office: 2002 — 483-287/65033

【書類名】明細書

【発明の名称】ヒドロキシルアミンの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒドロキシルアミンの塩と、アルカリ化合物との反応によりヒドロキシルアミンを製造する方法において、高収率でヒドロキシルアミンを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ヒドロキシルアミンおよびその塩類は、医農薬中間体の原料、金属表面の処理剤、繊維処理、染色など、工業的に幅広い用途で使用されているが、遊離のヒドロキシルアミンは、たとえば金属イオン（特に重金属イオン）の存在下、高温または高濃度などの条件において容易に分解するなど非常に不安定な性質を有することから、一般的には比較的安定なヒドロキシルアミンの塩が製造され、使用されている。

【0003】

しかしながら、多くの用途においては、ヒドロキシルアミンの塩よりもヒドロキシルアミンが好適であり、さらに、高濃度のヒドロキシルアミン水溶液が必要とされることが多い。そのため、分解反応を抑制し、高濃度のヒドロキシルアミン水溶液を効率的に製造する試みがなされてきている。

【0004】

例えば、ドイツ国特許公開第3 5 2 8 4 6 3号公報（特許文献1）には、アンモニウムイオン含有量の少ない硫酸ヒドロキシルアミン水溶液に、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの酸化物および／または水酸化物を添加して、20℃以下の温度で反応させ、かつ不溶性の硫酸塩を分離除去する方法が開示されている。

【0005】

また、特開2002-12415号公報（特許文献2）には、硫酸ヒドロキシルアミンを含む水溶液に、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのス

ラリーを添加して反応させてヒドロキシルアミンを製造する方法において、種スラリーとしての硫酸カルシウムが常に反応系中に存在している状態で反応を行わせることにより、不溶性の硫酸塩の粒径を高めて濾過効率を向上させ、ヒドロキシルアミンを効率的に製造する方法が開示されている。

【0006】

しかしながら、硫酸ヒドロキシルアミンを含む水溶液に、アルカリ化合物を添加する従来の方法では、生成したヒドロキシルアミンが、副生した硫酸塩と錯体を形成すること、または該硫酸塩に吸着することにより、ヒドロキシルアミンの収率が低くなるという問題点があった。

【特許文献1】ドイツ国特許公開3528463号公報

【特許文献2】特開2002-12415号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、ヒドロキシルアミンの塩と、アルカリ化合物との反応によりヒドロキシルアミンを製造する方法において、生成したヒドロキシルアミンが、副生した塩と錯体を形成すること、または副生した塩に吸着することによる収率低下を抑制し、高濃度のヒドロキシルアミンを高収率で製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アルカリ化合物を含む反応液にヒドロキシルアミンの塩を添加して反応させることにより、高収率でヒドロキシルアミンを製造できること、また、ヒドロキシルアミンの塩とアルカリ化合物とを含む反応液のpHを7以上に保ちながら反応を行わせることにより、高収率でヒドロキシルアミンを製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明者らの知見によれば、本発明の製造方法を用いることにより、生成した

ヒドロキシルアミンが、副生した塩と錯体を形成することがなく、また副生した塩に吸着する量が少ないことから高収率でヒドロキシルアミンが得られるものと考えられる。このような知見は本発明者らが初めて見出したものである。

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、以下の（１）～（１４）に関する。

（１）ヒドロキシルアミンの塩と、アルカリ化合物との反応によりヒドロキシルアミンを製造する方法において、反応液のｐＨを７以上に保ちながら、ヒドロキシルアミンの塩と、アルカリ化合物とを反応させる反応工程を含むことを特徴とするヒドロキシルアミンの製造方法。

（２）ヒドロキシルアミンの塩と、アルカリ化合物との反応によりヒドロキシルアミンを製造する方法において、アルカリ化合物を含む反応液にヒドロキシルアミンの塩を添加して反応させる反応工程を含むことを特徴とするヒドロキシルアミンの製造方法。

（３）前記反応工程が、反応液のｐＨを７以上に保ちながら行われることを特徴とする（２）に記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

（４）前記アルカリ化合物が、アルカリ金属を含む化合物、アルカリ土類金属を含む化合物、アンモニアおよびアミンからなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

（５）前記ヒドロキシルアミンの塩が、硫酸ヒドロキシルアミン、塩酸ヒドロキシルアミン、硝酸ヒドロキシルアミンおよびリン酸ヒドロキシルアミンからなる群より選ばれる少なくとも１種の塩であることを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

（６）前記反応工程の反応温度が、５℃～５０℃であることを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

（７）前記反応工程が、水および／またはアルコールを含む溶媒の存在下に行われることを特徴とする（１）～（６）のいずれかに記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

(8) 前記反応工程が、安定剤の存在下に行われることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

(9) 前記反応工程で反応液中に析出した不溶性物質を分離する分離工程を含むことを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

(10) 前記分離工程で不溶性物質を分離する際の反応液の温度が、5℃～50℃の範囲内であることを特徴とする(9)に記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

(11) 前記分離工程で不溶性物質を分離した反応液の少なくとも一部を、反応原料であるヒドロキシルアミンの塩および／またはアルカリ化合物を溶解もしくは懸濁させる溶媒として用いることを特徴とする(9)または(10)に記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

(12) ヒドロキシルアミンを精製する精製工程を含むことを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

(13) 前記精製工程が、蒸留、イオン交換、電気透析、膜分離、吸着および晶析からなる群より選ばれる少なくとも1つの方法によりヒドロキシルアミンを精製する工程であることを特徴とする(12)に記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

(14) ヒドロキシルアミンを濃縮する濃縮工程を含むことを特徴とする(1)～(13)のいずれかに記載のヒドロキシルアミンの製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、生成したヒドロキシルアミンが、副生した塩と錯体を形成すること、および副生した塩に吸着することによる収率低下を大幅に低減し、ヒドロキシルアミンの塩から高収率でヒドロキシルアミンを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明に係るヒドロキシルアミンの製造方法について詳細に説明する。

【0013】

本発明のヒドロキシルアミンの製造方法は、ヒドロキシルアミンの塩と、アル

カリ化合物とを反応させてヒドロキシルアミンを製造する方法である。

【0014】

本発明で用いられるヒドロキシルアミンの塩としては、ヒドロキシルアミンの硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、リン酸塩、臭化水素酸塩、亜硫酸塩、亜リン酸塩、過塩素酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩などの無機酸の塩、およびギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩などの有機酸の塩が挙げられる。これらの中では、ヒドロキシルアミンの硫酸塩 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)、塩酸塩 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)、硝酸塩 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$)、リン酸塩 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot 1/3\text{H}_3\text{PO}_4$) からなる群より選ばれる少なくとも1種の塩が好ましい。

【0015】

ヒドロキシルアミンの塩は、市販または工業的に入手できるものであれば、特に制限はないが、好ましくは金属不純物が少ないものがよい。これは、金属不純物が存在することにより、ヒドロキシルアミンの塩または生成したヒドロキシルアミンの分解を促進することがあるからである。しかし、ヒドロキシルアミンの塩またはヒドロキシルアミンの分解に影響がなく、精製工程などで除去できるもの、またはヒドロキシルアミンの使用に際して問題がないものであれば不純物を含んでいてもよい。

【0016】

ヒドロキシルアミンの塩は、固体のまま使用しても、溶媒に溶解または懸濁させて使用してもよい。このような溶媒としては、水および／または有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、たとえば、炭化水素、エーテル、アルコール、アミンなどが挙げられるが、反応に影響がなければこれらに限定されるものではない。これらの中では、水および／またはアルコールを含む溶媒が好ましい。また、反応で生じた不溶性の塩などを分離した濾液の少なくとも一部を溶媒として使用してもよい。

【0017】

上記溶媒の量は、使用するヒドロキシルアミンの塩の量、反応温度などの条件に応じて適宜選択すればよく、通常、溶媒とヒドロキシルアミンの塩との質量比（溶媒／ヒドロキシルアミンの塩）は0.01～1000、好ましくは0.1～

100の範囲内である。

【0018】

本発明で用いられるアルカリ化合物としては、アルカリ金属を含む化合物、アルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、アミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

【0019】

アルカリ金属を含む化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはセシウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩などが挙げられ、好ましくは、ナトリウムまたはカリウムの水酸化物もしくは炭酸塩である。

【0020】

アルカリ土類金属を含む化合物としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩などが挙げられ、好ましくは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムの酸化物もしくは水酸化物である。

【0021】

アンモニアは、ガスとして使用してもよく、アンモニアを溶解させた溶液、例えばアンモニア水溶液として使用してもよい。

【0022】

アミンとしては、第1級アミン、第2級アミンおよび第3級アミンを用いることができる。また、アミンはモノアミンでも、分子内に2以上のアミノ基を有するジアミン、トリアミンなどのポリアミンでもよく、さらに、環式アミンでもよい。

【0023】

モノアミンとしては、たとえば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、*i*-プロピルアミン、ジ-*i*-プロピルアミン、トリ-*i*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、*i*-ブチルアミン、ジ-*i*-ブチルアミン、トリ-*i*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、ジ-*sec*-ブチ

ルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ジ-tert-ブチルアミン、トリ-tert-ブチルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、n-オクチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、トリベンジルアミン、ジアミノプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、3-(ジブチルアミノ)プロピルアミン、 α -フェニルエチルアミン、 β -フェニルエチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、o-プロモアニリン、m-プロモアニリン、p-プロモアニリン、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 4, 6-トリニトロアニリン、p-アミノ安息香酸、スルファニル酸、スルファニルアミド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

【0024】

ジアミンとしては、たとえば、1, 2-ジアミノエタン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 2-ジアミノエタン、N, N, N', N'-テトラエチル-1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N, N', N'-テトラエチル-1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、N-メチル-1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノブタン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 2-ジアミノブタン、3-アミノプロピルジメチルアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、3, 3-ジアミノ-N-メチルジブチルアミン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、ベンジジンなどが挙げられる。

【0025】

トリアミンとしては、たとえば、2, 4, 6-トリアミノフェノール、1, 2, 3-トリアミノプロパン、1, 2, 3-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、1, 3, 5-トリアミノベンゼンなどが挙げられる。

【0026】

テトラアミンとしては、たとえば、 β , β' , β'' -トリアミノトリエチルアミンなどが挙げられる。

【0027】

環式アミンとしては、たとえば、ピロール、ピリジン、ピリミジン、ピロリジン、ピペリジン、プリン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、3-ピロリン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、ピペラジン、ピリダジン、1, 2, 3-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 5-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 3, 4-トリアゾール、モルホリンなどが挙げられる。

【0028】

本発明のアルカリ化合物として用いることができるアミンは、上記の化合物に限定されるものではなく、たとえばエチルメチルアミンのように、置換基の種類が異なる非対称の化合物であってもよい。また、アミンは1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0029】

本発明で用いられるアルカリ化合物は、市販または工業的に入手できるものであれば、特に制限はないが、ヒドロキシルアミンの塩と同様に、好ましくは金属不純物が少ないものがよい。

【0030】

アルカリ化合物とヒドロキシルアミンの塩との当量比（アルカリ化合物／ヒドロキシルアミンの塩）は0.01～100、好ましくは0.1～10、さらに好ましくは0.5～2の範囲が適している。なお当量は、ヒドロキシルアミンの塩を1とするとアルカリ金属を含む化合物の場合には1、アルカリ土類金属を含む化合物の場合は2、アンモニアは1、アミンの場合には、たとえばモノアミンは

1、ジアミンは2として計算する。

【0031】

上記当量比が100より大きいと、過剰のアルカリ化合物によるヒドロキシルアミンの分解が起きたり、多くの未反応アルカリ化合物の回収が必要になるなどの問題が生じることがある。また、当量比が0.01より小さいと、大量の未反応ヒドロキシルアミンの塩の回収が必要になるなどの問題が生じることがある。

【0032】

アルカリ化合物は、溶媒に溶解または懸濁させて使用することができる。このような溶媒としては、水および／または有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、たとえば、炭化水素、エーテル、アルコール、アミンなどが挙げられるが、反応に影響がなければこれらに限定されるものではない。これらの中では、水および／またはアルコールを用いることが好ましい。また、反応で生じた不溶性の塩などを分離した濾液の少なくとも一部を溶媒として使用してもよい。

【0033】

上記溶媒の量は、使用するアルカリ化合物の量、反応温度などの条件に応じて適宜選択すればよく、通常、溶媒とアルカリ化合物との質量比（溶媒／アルカリ化合物）は0.5～1000、好ましくは0.8～100である。

【0034】

本発明のヒドロキシルアミンの製造方法において、ヒドロキシルアミンの塩とアルカリ化合物との反応は、安定剤の存在下で行うことができる。安定剤は、公知のものを使用することができる。例えば、8-ヒドロキシキノリン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N, N'-三酢酸、グリシン、エチレンジアミン四酢酸、シス-1, 2-ジアミノシクロヘキサン-N, N, N', N'-四酢酸、トランス-1, 2-ジアミノシクロヘキサン-N, N, N', N'-四酢酸、N, N'-ジ(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-二酢酸、N-ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、N, N'-ジヒドロキシエチルグリシン、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンビス(オキシエチレンニトロ)四酢酸、ビスヘキサメチレントリアミン五酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、トリス(2-アミノエチル)アミン六酢酸、イミノニ

酢酸、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、o-アミノキノリン、1,
 10-フェナントロリン、5-メチル-1, 10-フェナントロリン、5-クロ
 ル-1, 10-フェナントロリン、5-フェニル-1, 10-フェナントロリン、
 ヒドロキシアントラキノン、8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸、8-ヒ
 ドロキシメチルキノリン、チオグリコール酸、チオプロピオン酸、1-アミノ-
 2-メルカプト-プロピオン酸、2, 2-ジピリジル、4, 4-ジメチル-2,
 2-ジピリジル、チオ硫酸アンモニウム、ベンゾトリアゾール、フラボン、モリ
 ン、クエルセチン、ゴッシペチン、ロピチネン、ルテオリン、フィセチン、アピ
 ゲニン、ガラングイン、クリシン、フラボノール、ピロガロール、オキシアントラ
 キノン、1, 2-ジオキシアントラキノン、1, 4-ジオキシアントラキノン、1,
 2, 4-トリオキシアントラキノン、1, 5-ジオキシアントラキノン、1, 8
 -ジオキシアントラキノン、2, 3-ジオキシアントラキノン、1, 2, 6-トリ
 オキシアントラキノン、1, 2, 7-トリオキシアントラキノン、1, 2, 5,
 8-テトラオキシアントラキノン、1, 2, 4, 5, 8-ペンタオキシアントラ
 キノン、1, 6, 8-ジオキシ-3-メチル-6-メトキシアントラキノン、キ
 ナリザリン、フラバン、ラクトン、2, 3-ジヒドロヘキサノ-1, 4-ラクト
 ン、8-ヒドロキシキナルジン、6-メチル-8-ヒドロキシキナルジン、5,
 8-ジヒドロキシキナルジン、アントシアン、ペラルゴニジン、シアニジン、デ
 ルフィニジン、ペオニジン、ベツニジン、マルビジン、カテキン、チオ硫酸ナト
 リウム、ニトリロ三酢酸、2-ヒドロキシエチルジスルフィド、1, 4-ジメル
 カプト-2, 3-ブタンジオール、チアミンの塩酸塩、カテコール、4-teeブ
 チルカテコール、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ安息
 香酸、2-ヒドロキシピリジン-N-オキシド、1, 2-ジメチル-3-ヒドロ
 キシピリジン-4-オン、4-メチルピリジン-N-オキシド、6-メチルピリ
 ジン-N-オキシド、1-メチル-3-ヒドロキシピリジン-2-オン、2-メル
 カプトベンゾチアゾール、2-メルカプトシクロヘキシルチアゾール、2-メル
 カプト-6-teeブチルシクロヘキシルチアゾール、2-メルカプト-4, 5
 -ジメチルチアゾリン、2-メルカプトチアゾリン、2-メルカプト-5-tee
 ブチルチアゾリン、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラ-n-ブチルチ

ウラムジスルフィド、N, N' - ジエチルチウラムジスルフィド、テトラフェニルチウラムジスルフィド、チウラムジスルフィド、チオ尿素、N, N' - ジフェニルチオ尿素、ジ - オートリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、チオセトアミド、2 - チオウラシル、チオシアヌル酸、チオホルムアミド、チオアセトアミド、チオプロピオンアミド、チオベンズアミド、チオニコチンアミド、チオアセトアニリド、チオベンズアニリド、1, 3 - ジメチルチオ尿素、1, 3 - ジエチル - 2 - チオ尿素、1 - フェニル - 2 - チオ尿素、1, 3 - ジフェニル - 2 - チオ尿素、チオカルバジド、チオセミカルバジド、4, 4 - ジメチル - 3 - チオセミカルバジド、2 - メルカプトイミダゾリン、2 - チオヒダントイン、3 - チオウラゾール、2 - チオウラミル、4 - チオウラミル、チオペンタノール、2 - チオバルビツール酸、チオシアヌル酸、2 - メルカプトキノリン、チオクマゾン、チオクモチアゾン、チオサッカリン、2 - メルカプトベンズイミダゾール、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

【0035】

上記安定剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。安定剤を添加することにより、金属不純物などによるヒドロキシルアミンの塩またはヒドロキシルアミンの分解を抑制することができる。

【0036】

本発明で用いられる安定剤は、市販または工業的に入手できるものであれば、特に制限はないが、ヒドロキシルアミンの塩と同様に、好ましくは金属不純物が少ないものがよい。

【0037】

安定剤とヒドロキシルアミンの塩とのモル比（安定剤／ヒドロキシルアミンの塩）は、 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-8} \sim 0.1$ が適している。上記モル比が 1.0×10^{-9} よりも小さい場合、金属不純物によるヒドロキシルアミンの塩またはヒドロキシルアミンの分解反応を抑制する効果が得られないことがあり、モル比が1.0よりも大きい場合、過剰の安定剤の除去や回収が必要になることがある。

【 0 0 3 8 】

安定剤は、固体のまま使用してもよく、溶媒に溶解させて使用してもよい。このような溶媒としては、水および／または有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、たとえば、炭化水素、エーテル、エステル、アルコール、アミンなどが挙げられるが、反応に影響がなければこれらに限定されるものではない。これらの中では、水および／またはアルコールを用いることが好ましい。溶媒の量は使用する安定剤の種類および量、反応温度などの条件に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 3 9 】

本発明のヒドロキシルアミンの製造方法は、アルカリ化合物を溶媒に溶解もしくは懸濁させた反応液に、ヒドロキシルアミンの塩を添加して反応させる反応工程を含む。このように、アルカリ化合物を含む反応液に、ヒドロキシルアミンの塩を添加していく方法を用いることにより、生成したヒドロキシルアミンが、副生した塩と錯体を形成しにくくなり、また副生した不溶性の塩に吸着または取り込まれにくくなる。

【 0 0 4 0 】

さらに、アルカリ化合物を含む反応液にヒドロキシルアミンの塩を添加する際に、反応液のpHを7以上、好ましくは7.5～14、さらに好ましくは8～13.5に保ちながら、ヒドロキシルアミンの塩を添加していくことが望ましい。反応液のpHを上記範囲に保つことにより、生成したヒドロキシルアミンが、副生した塩と錯体を形成しにくくなり、また副生した不溶性の塩に吸着または取り込まれにくくなる。

【 0 0 4 1 】

また、本発明のヒドロキシルアミンの製造方法は、ヒドロキシルアミンの塩とアルカリ化合物とを、同時に供給して反応させることもできる。その際、反応液のpHを7以上、好ましくは7.5～14、さらに好ましくは8～13.5に保ちながら、ヒドロキシルアミンの塩およびアルカリ化合物の添加量を調整することが望ましい。ヒドロキシルアミンの塩および／またはアルカリ化合物は、固体のまま添加してもよく、溶媒に溶解または懸濁させて添加してもよい。また、ア

ルカリ化合物がアンモニアなどの場合には、ガスで導入してもよい。

【 0 0 4 2 】

本発明のヒドロキシルアミンの製造方法において、安定剤を添加する方法は特に制限されず、公知の方法で行うことができる。たとえば、予め反応器に導入して反応を開始してもよく、必要に応じて反応の途中で添加してもよい。また、安定剤を、アルカリ化合物および／またはヒドロキシルアミンの塩とともに溶媒に溶解または懸濁させて添加してもよい。

【 0 0 4 3 】

上記反応工程は、反応温度が0℃～80℃、好ましくは5℃～50℃の範囲内であることが望ましい。反応温度が80℃より高いと、ヒドロキシルアミンの分解などの問題が生じることがある。一方、反応温度が0℃より低いと、反応速度が遅くなり生産性の低下などの問題が生じることがある。

【 0 0 4 4 】

本発明のヒドロキシルアミンの塩とアルカリ化合物との反応に伴い発生する反応熱は、水、温水または熱媒により系外に排出させることにより、反応温度を一定範囲に保つことができる。また、水、温水または熱媒により系外に排出された熱は、他の設備の熱源として利用することが好ましい。

【 0 0 4 5 】

本発明のヒドロキシルアミンの製造方法における反応工程は、公知の方法、たとえば回分式、半回分式、連続式などで行うことができる。

【 0 0 4 6 】

本発明のヒドロキシルアミンの製造方法は、上記反応工程で反応液中に析出した不溶性物質を分離する分離工程を含んでもよい。

【 0 0 4 7 】

分離の方法としては、濾過、圧搾、遠心分離、沈降分離、浮上分離などの公知の方法を用いることができる。たとえば、濾過による分離では、自然濾過、加圧濾過、減圧濾過のいずれの方法で行ってもよく、沈降分離による分離では、清澄分離、沈降濃縮のいずれの方法で行ってもよく、浮上分離による分離では、加圧浮上、電離浮上のいずれの方法で行ってもよい。

【 0 0 4 8 】

また、本発明の分離工程で分離した不溶性物質を溶媒で洗浄することにより、不溶性物質に付着または取り込まれたヒドロキシルアミンを回収することができる。

【 0 0 4 9 】

不溶性物質を洗浄する溶媒としては、反応で用いた溶媒と同じ溶媒を使用してもよく、別の溶媒を使用してもよい。このような洗浄溶媒としては、水および／または有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、たとえば、炭化水素、エーテル、エステル、アルコール、アミンなどが挙げられるが、ヒドロキシルアミンの回収に影響がなければこれらに限定されるものではない。これらの中では、水および／またはアルコールを洗浄溶媒として用いることが好ましい。また、洗浄溶媒の量は、不溶性物質の種類および量、分離などの条件に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 5 0 】

上記分離工程で不溶性物質を分離する際の反応液の温度は、0℃～80℃、好ましくは5℃～50℃の範囲内であることが望ましい。分離する際の反応液の温度が80℃より高いと、ヒドロキシルアミンの分解などの問題が生じることがある。一方、反応液の温度が0℃より低いと、冷却に要するエネルギーが大きくなるなどの問題が生じることがある。

【 0 0 5 1 】

上記分離工程で不溶性物質を分離した濾液および／または不溶性物質を洗浄した濾液の一部を、反応原料であるヒドロキシルアミンの塩および／またはアルカリ化合物を溶解もしくは懸濁させる溶媒として用いてもよい。

【 0 0 5 2 】

本発明のヒドロキシルアミンの製造方法は、上記のようにして得られたヒドロキシルアミンを精製する工程を含んでもよい。

【 0 0 5 3 】

精製の方法としては、蒸留、イオン交換、電気透析、膜分離、吸着、晶析などの公知の方法を用いることができる。

【 0 0 5 4 】

蒸留の方法としては、単蒸留、多段蒸留、水蒸気蒸留、フラッシュ蒸留などの公知の方法で行うことができる。このような公知の方法で、ヒドロキシルアミンを含む反応液を蒸留することにより、精製されたヒドロキシルアミンを蒸留塔の塔頂、側面または塔底から得ることができる。

【 0 0 5 5 】

たとえば、減圧下での単蒸留または多段蒸留により、蒸留塔の塔頂から精製されたヒドロキシルアミンを得ることができる。また、蒸留塔内にスチームを導入してストリップングを行うことにより、蒸留塔の塔頂から精製されたヒドロキシルアミンを得ることも可能である。さらに、ヒドロキシルアミンを含む反応液の濃縮を塔中において行い、塔底部の側面からヒドロキシルアミン含有蒸気を取り出して、この蒸気を濃縮して精製することもできる。

【 0 0 5 6 】

イオン交換の方法としては、陽イオン交換、陰イオン交換、キレート交換などの公知の方法で行うことができる。

【 0 0 5 7 】

陽イオン交換による精製は、強酸性陽イオン交換樹脂、弱酸性陽イオン交換樹脂などを使用する公知の方法により行うことができる。陽イオン交換樹脂は、予め酸処理を行い、H型にして使用することが好ましい。

【 0 0 5 8 】

陰イオン交換による精製は、強塩基性陰イオン交換樹脂、弱塩基性陰イオン交換樹脂などを使用する公知の方法により行うことができる。陰イオン交換樹脂は、予めアルカリ処理を行い、OH型にして使用することが好ましい。

【 0 0 5 9 】

キレート交換による精製は、キレート交換樹脂などを使用する公知の方法により行うことができる。キレート交換樹脂は、予め酸処理を行い、H型として使用することが好ましい。

【 0 0 6 0 】

また、陽イオン交換、陰イオン交換、キレート交換を組み合わせることで精製しても

よい。たとえば、陽イオン交換の後に陰イオン交換を行ってもよく、陰イオン交換の後に陽イオン交換を行ってもよい。

【0061】

電気透析の方法としては、カチオン選択性膜、アニオン選択性膜、両極性膜などを使用する公知の方法により行うことができる。

【0062】

たとえば、アニオン選択性膜とカチオン選択性膜とを交互に配して形成される二室を単位として、その一方を脱塩室とし、隣接する他方を濃縮室としてなる二室型電気透析装置の前記脱塩室にヒドロキシルアミン水溶液を供給して通電することによりヒドロキシルアミンを精製することができる。

【0063】

膜分離の方法としては、半透膜などを使用する公知の方法により行うことができる。たとえば、ヒドロキシルアミンの水溶液を半透膜に通すことにより、ヒドロキシルアミンを精製することができる。

【0064】

吸着の方法および晶析の方法としては、公知の方法で行うことができる。

【0065】

さらに、本発明のヒドロキシルアミンの製造方法は、ヒドロキシルアミンを濃縮する工程を含んでもよい。

【0066】

濃縮の方法としては、蒸留、電気透析、膜分離などの公知の方法を用いることができる。本発明の製造方法においては、精製工程における方法と、濃縮工程における方法とは、同じ方法でも、異なる方法でもよい。また、精製と濃縮とを同時に行ってもよい。

【0067】

たとえば、蒸留により、塔頂から微量のヒドロキシルアミンを含む水溶液を留去して、塔底からヒドロキシルアミンの濃度が高いヒドロキシルアミン水溶液を得ることができる。また、蒸留条件によっては、塔頂からヒドロキシルアミンの濃度が高いヒドロキシルアミン水溶液を得ることもできる。

【0068】

本発明の分離工程、精製工程および濃縮工程は、反応工程と同様にヒドロキシルアミンの安定剤の存在下で行うこともできる。分離工程、精製工程および濃縮工程で新たに安定剤を添加してもよく、前工程からの安定剤をそのまま使用してもよい。

【0069】

安定剤としては、反応工程で使用した安定剤と同じ種類のもの、または異なる種類のものを、その状況や用途などに応じて選択することができる。安定剤を添加することにより、金属イオンなどによるヒドロキシルアミンの分解等の副反応が抑制され、ヒドロキシルアミンの生産効率が向上する。

【0070】

安定剤の量は、安定剤とヒドロキシルアミンとの質量比（安定剤／ヒドロキシルアミン）が $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-8} \sim 0.1$ の範囲内となるように用いることが適している。上記質量比が 1.0×10^{-9} よりも小さい場合、金属不純物によるヒドロキシルアミンの分解反応を抑制する効果が得られないことがあり、質量比が1.0よりも大きい場合、過剰の安定剤の除去や回収が必要になることがある。

【0071】

＜実施例＞

以下、実施例を用いてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0072】

〔実施例1〕

CaO 61.7 g (1.1モル)、8-ヒドロキシキノリン 1.45 g (0.01モル) およびH₂O 332 g (18.4モル) を1 Lのガラス製反応器に仕込み、20℃で攪拌した。このときの反応液のpHは12.8であった。この反応液を攪拌しながら、硫酸ヒドロキシルアミン 164 g (2.0モル) をH₂O 246 g (13.7モル) に溶解させた液を、反応液のpHを7以上に保ちながら添加していった。添加に要した時間は約40分であった。添加後、さらに20℃

で3時間反応させた。反応液の最終的なpHは12.2であった。

【0073】

反応終了後の20℃の反応液を減圧濾過し、反応液から不溶性の固体を分離した。さらにこの固体を、20℃のH₂O 66.1g (3.67モル)で5回洗浄した。

【0074】

不溶性の固体を分離した反応液と、分離後の固体を洗浄した液とを混合した液について、塩酸滴定により分析した結果、混合液のヒドロキシルアミン濃度は7.4質量%であった。したがって、得られたヒドロキシルアミンは64.1g (1.94モル)であり、硫酸ヒドロキシルアミンを基準としたヒドロキシルアミンの収率は98%であった。

【0075】

【実施例2】

反応を40℃で行ったこと以外は実施例1と同様に反応を行った。反応液の最終的なpHは12.2であった。反応終了後の40℃の反応液を減圧濾過し、反応液から不溶性の固体を分離した。さらにこの固体を、40℃のH₂O 66.1g (3.67モル)で5回洗浄した。

【0076】

不溶性の固体を分離した反応液と、分離後の固体を洗浄した液とを混合した液について、塩酸滴定により分析した結果、混合液のヒドロキシルアミン濃度は7.4質量%であった。したがって、得られたヒドロキシルアミンは63.8g (1.93モル)であり、硫酸ヒドロキシルアミンを基準としたヒドロキシルアミンの収率は97%であった。

【0077】

【実施例3】

反応を10℃で行ったこと以外は実施例1と同様に反応を行った。反応液の最終的なpHは12.2であった。反応終了後の10℃の反応液を減圧濾過し、反応液から不溶性の固体を分離した。さらにこの固体を、10℃のH₂O 66.1g (3.67モル)で5回洗浄した。

【0078】

不溶性の固体を分離した反応液と、分離後の固体を洗浄した液とを混合した液について、塩酸滴定により分析した結果、混合液のヒドロキシルアミン濃度は7.3質量%であった。したがって、得られたヒドロキシルアミンは63.0g(1.91モル)であり、硫酸ヒドロキシルアミンを基準としたヒドロキシルアミンの収率は96%であった。

【0079】

【実施例4】

CaO 61.7g(1.1モル)、8-ヒドロキシキノリン 1.45g(0.01モル)およびH₂O 578g(32.1モル)を1Lのガラス製反応器に仕込み、20℃で攪拌した。このときの反応液のpHは12.9であった。この反応液を攪拌しながら、硫酸ヒドロキシルアミン 164g(2.0モル)を固体のまま、反応液のpHを7以上に保ちながら添加していった。添加に要した時間は約40分であった。添加後、さらに20℃で3時間反応させた。反応液の最終的なpHは12.2であった。

【0080】

反応終了後の20℃の反応液を減圧濾過し、反応液から不溶性の固体を分離した。さらにこの固体を、20℃のH₂O 66.1g(3.67モル)で5回洗浄した。

【0081】

不溶性の固体を分離した反応液と、分離後の固体を洗浄した液とを混合した液について、塩酸滴定により分析した結果、混合液のヒドロキシルアミン濃度は7.5質量%であった。したがって、得られたヒドロキシルアミンは64.7g(1.96モル)であり、硫酸ヒドロキシルアミンを基準としたヒドロキシルアミンの収率は98%であった。

【0082】

【実施例5】

反応を40℃で行ったこと以外は実施例4と同様に反応を行った。反応液の最終的なpHは12.2であった。反応終了後の40℃の反応液を減圧濾過し、反

応液から不溶性の固体を分離した。さらにこの固体を、40℃のH₂O 66.1 g (3.67モル)で5回洗浄した。

【0083】

不溶性の固体を分離した反応液と、分離後の固体を洗浄した液とを混合した液について、塩酸滴定により分析した結果、混合液のヒドロキシルアミン濃度は7.4質量%であった。したがって、得られたヒドロキシルアミンは64.1 g (1.94モル)であり、硫酸ヒドロキシルアミンを基準としたヒドロキシルアミンの収率は97%であった。

【0084】

【実施例6】

反応を10℃で行ったこと以外は実施例4と同様に反応を行った。反応液の最終的なpHは12.3であった。反応終了後の10℃の反応液を減圧濾過し、反応液から不溶性の固体を分離した。さらにこの固体を、10℃のH₂O 66.1 g (3.67モル)で5回洗浄した。

【0085】

不溶性の固体を分離した反応液と、分離後の固体を洗浄した液とを混合した液について、塩酸滴定により分析した結果、混合液のヒドロキシルアミン濃度は7.4質量%であった。したがって、得られたヒドロキシルアミンは63.4 g (1.92モル)であり、硫酸ヒドロキシルアミンを基準としたヒドロキシルアミンの収率は96%であった。

【0086】

【実施例7】

CaO 61.7 g (1.1モル)、8-ヒドロキシキノリン 1.45 g (0.01モル)およびH₂O 248 g (13.8モル)を1Lのガラス製反応器に仕込み、20℃で攪拌した。このときの反応液のpHは13.0であった。この反応液を攪拌しながら、硫酸ヒドロキシルアミン 164 g (2.0モル)を固体のまま、反応液のpHを7以上に保ちながら添加していった。添加に要した時間は約40分であった。添加後、さらに20℃で3時間反応させた。反応液の最終的なpHは12.3であった。

【0087】

反応終了後の20℃の反応液を減圧濾過し、反応液から不溶性の固体を分離した。さらにこの固体を、20℃のH₂O 66.1g (3.67モル)で5回洗浄した。

【0088】

不溶性の固体を分離した反応液と、分離後の固体を洗浄した液とを混合した液について、塩酸滴定により分析した結果、混合液のヒドロキシルアミン濃度は11.8質量%であった。したがって、得られたヒドロキシルアミンは62.8g (1.90モル)であり、硫酸ヒドロキシルアミンを基準としたヒドロキシルアミンの収率は95%であった。

【0089】

【実施例8】

反応を40℃で行ったこと以外は実施例7と同様に反応を行った。反応液の最終的なpHは12.3であった。反応終了後の40℃の反応液を減圧濾過し、反応液から不溶性の固体を分離した。さらにこの固体を、40℃のH₂O 66.1g (3.67モル)で5回洗浄した。

【0090】

不溶性の固体を分離した反応液と、分離後の固体を洗浄した液とを混合した液について、塩酸滴定により分析した結果、混合液のヒドロキシルアミン濃度は11.6質量%であった。したがって、得られたヒドロキシルアミンは62.1g (1.88モル)であり、硫酸ヒドロキシルアミン基準のヒドロキシルアミンの収率は94%であった。

【0091】

【実施例9】

反応を10℃で行ったこと以外は実施例7と同様に反応を行った。反応液の最終的なpHは12.3であった。反応終了後の10℃の反応液を減圧濾過し、反応液から不溶性の固体を分離した。さらにこの固体を、10℃のH₂O 66.1g (3.67モル)で5回洗浄した。

【0092】

不溶性の固体を分離した反応液と、分離後の固体を洗浄した液とを混合した液について、塩酸滴定により分析した結果、混合液のヒドロキシルアミン濃度は11.6質量%であった。したがって、得られたヒドロキシルアミンは61.5g(1.86モル)であり、硫酸ヒドロキシルアミン基準のヒドロキシルアミンの収率は93%であった。

【0093】

【実施例10】

Na型の強酸性陽イオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーライト IR120B)をポリテトラフルオロエチレン製カラムに充填し、これに1N-HCl水溶液を流通させてH型に変換し、さらに、H₂Oにより十分洗浄を行った。この強酸性陽イオン交換樹脂に実施例1で得られたヒドロキシルアミンの水溶液を、空間速度(SV)=5/hで流通させた。得られた水溶液をICP-MS(セイコーインスツルメンツ(株)製SPQ-900型)により分析した結果、不純物の金属濃度は0.5質量ppb以下であった。

【0094】

【実施例11】

1N-HCl水溶液の代わりに1N-H₂SO₄水溶液を使用した以外は実施例10と同様に行ったところ、同様の結果が得られた。

【0095】

【実施例12】

C-1型の強塩基性陰イオン交換樹脂(オルガノ(株)製アンバーライト IRA900J)をポリテトラフルオロエチレン製カラムに充填し、これに1N-NaOH水溶液を流通させてOH型に変換し、さらに、H₂Oにより十分洗浄を行った。この強塩基性陰イオン交換樹脂に実施例10で得た不純物の金属イオンを除去したヒドロキシルアミンの水溶液を空間速度(SV)=5/hで流通させた。

【0096】

得られた水溶液を塩酸滴定により分析した結果、ヒドロキシルアミン濃度は7質量%であった。また、得られた水溶液を陰イオンクロマトグラフィー(昭和電工(株)製SHODEX ICSI-904E)で分析した結果、アニオン濃度

は 0.1 質量 ppm 以下であった。

【0097】

【実施例 13】

実施例 12 で得られたヒドロキシルアミンの水溶液をさらに減圧蒸留により濃縮させた。塔底温度が 30℃ 以下となるように減圧度を調整し、塔頂より微量のヒドロキシルアミンを含む水溶液を抜き出し、塔底よりヒドロキシルアミン濃度が高い水溶液を回収した。

【0098】

得られた塔底液を塩酸滴定により分析した結果、ヒドロキシルアミン濃度は 51 質量% であった。

【0099】

【比較例 1】

硫酸ヒドロキシルアミン 164 g (2.0 モル) および H_2O 246 g (13.7 モル) を 1 L のガラス製反応器に仕込み、20℃ で攪拌した。このときの反応液の pH は 3.3 であった。この反応液を攪拌しながら、 CaO 61.7 g (1.1 モル)、8-キノリノール 1.45 g (0.01 モル) および H_2O 332 g (18.4 モル) を添加していった。添加に要した時間は約 40 分であり、添加終了直後の pH は 3.8 であった。添加後、さらに 20℃ で 3 時間反応させた。反応液の最終的な pH は 12.2 であった。

【0100】

反応終了後の 20℃ の反応液を吸引濾過して反応液から不溶性の固体を分離した。さらにこの固体を、20℃ の H_2O 66.1 g (3.67 モル) で 5 回洗浄した。

【0101】

不溶性の固体を分離した反応液と、分離後の固体を洗浄した液とを混合した液について、塩酸滴定で分析した結果、混合液のヒドロキシルアミン濃度は 3.9 質量% であった。したがって、得られたヒドロキシルアミンは 33.0 g (1.0 モル) であり、硫酸ヒドロキシルアミンを基準としたヒドロキシルアミンの収率は 50% であった。